

## 木材の収縮膨脹に関する異方性の原因について（第19報）

### 細胞膜の構造と異方的収縮

中 戸 莞 二\*

KANJI NAKATO: On the Cause of the Anisotropic Shrinkage and Swelling of Wood. XIX. On the Relationships between the Structure of Cell-Wall and the Anisotropic Shrinkage in Transverse Section

**摘 要** 本報の結果から、木材横断面における異方的収縮と細胞膜の構造について次のことが指摘される。

(1) 異方的収縮の細胞膜構造における要因は、a. 中間層の組織化学的構造および細胞膜において占める割合、b. 第二次膜非晶領域の組織化学的構造、c. 第二次膜中層のフィブリル傾斜角 等における切線膜と半径膜の相違である。

(2) 前項における a. と b. の要因は木材中のリグニンに関係するものであり、木材の異方的収縮に及ぼすこれらの影響は、要因 c. のそれよりもいぢるしい。

(3) 要因 a. は収縮にさいして他の膜層の収縮を制約することによって、要因 b. と c. は細胞膜中の水分吸着点の分布密度に関連することによって、木材の

横断面における異方的収縮と関係する。

また、本報で用いた処理法と木材の収縮について次のことが指摘される。

(1) 脱脂処理は切線および半径収縮、横断面における収縮異方度に影響を及ぼさない。

(2) 脱リグニン処理は切線および半径収縮を増大させるが、処理ブロックの収縮は異常収縮を伴ないやすい。また横断面における収縮異方度は処理によつて減小する。

(3) ホルムアルデヒド処理は細胞膜構造単位間の架橋結合の形成によつて、木材の dimensional stability を向上させるものと思われる。また、この処理は木材の dimensional stability を向上させる有効な方法であるが、横断面における収縮異方性を改善しない。

### 結 言

木材の横断面における異方的収縮の機構について、既往の研究にあげられている要因のうち、細胞膜の構造におけるものは、(1) セルロース結晶体の定位性：フィブリルの螺旋構造や紋孔の周縁における迂回排列 (2) リグニンの分布、(3) 層状構造：とくに第二次膜内外層の横巻構造や中間層 等である。前報までの本研究において、木材の横断面における異方的収縮の主要な要因が、これらの細胞膜の構造に関するものであり、とくにフィブリル傾斜角、組織化学的構造等における切線膜と半径膜との相違であろうと考えた。

木材を構成する個々の化学成分の膨潤性は、(1) 木材の化学組成と膨潤性の関係、(2) 特定の化学成分の抽出による木材の膨潤性の変化、(3) 木材から抽出した化学成分の膨潤性 等の検討によつて研究されている。これらの結果によつて、木材を構成する個々

の化学成分は膨潤性について次のように区分される。すなわち、

- (1) 親水膨潤性成分：ヘミセルロース、セルロース
- (2) (1)よりも低い親水膨潤性成分：リグニン
- (3) 親水膨潤性でない成分：灰分
- (4) 嫌水性成分：樹脂様物質、タンニン

また、木材の構成主成分の細胞膜の厚さ方向における分布は次のように考えられる（文献<sup>25)</sup> 参照）。すなわち、セルロースは細胞内腔にむかつて増大し、ヘミセルロースは第一次膜および第二次膜外層附近で最大量を示し、内腔にむかつて減少する結果、ホロセルロースは細胞膜中で概ね均等に分布することとなる。これに反してリグニンはその約70%が中間層に集中し、この層の大部分がリグニンで構成されている。また、膜層の充填密度は中間層が最低であつて、この層における拡散や滲透が容易であるに反して、内腔附近の膜層は配列度が高く化学反応に高い抵抗を示す。

\* 京都府立大学農学部森林利用学研究室

そこで本報においては次の3点についての検討結果を報告する。すなわち、

(1) 細胞膜の構造と異方的収縮についての既往の成果をあげて、問題点を明らかにする。

(2) 木材細胞膜から嫌水性の樹脂様物質、低い親水膨潤性のリグニンを、逐次累加的に抽出処理した場合の、木材と仮導管細胞膜の収縮を検討する。これによつて、細胞膜のフィブリル構造および組織化学的構造と木材の横断面における異方的収縮との関係を考究する。

(3) 細胞膜の構造単位間の架橋結合によつて木材に dimensional stability を与える有効な処理の一つと考えられているホルムアルデヒド処理と木材および細胞膜の収縮との関係を検討する。

ホルムアルデヒド処理は京大木研後藤輝男助教授、荒木幹夫助手の御好意によつたものであり、これらの各位と実験にあたって熱心な御援助を頂いた本学重松助手に対して衷心より謝意を表する次第である。また本報の一部は文部省科学研究費で行つたものであり、ここに感謝する。

## I 細胞膜の構造と異方的収縮

一般に細胞膜の厚薄は第二次膜、とくに中層のそれによつてきまる<sup>1)</sup>。しかも、第二次膜中層のセルロース結晶体の定位性は、同一仮導管の切線膜と半径膜とでことなる<sup>2), 3), 9), 15), 16)</sup>。そこで木材の異方的収縮の主要な要因が第二次膜、とくにその中層にあるものとの考えから<sup>11), 19)</sup>、横断面における異方的収縮の機構についてフィブリル傾斜角説<sup>21)</sup>が注目される。すなわち、仮導管長軸に対するフィブリル傾斜角が切線膜におけるよりも半径膜において大きいという BAILEY 等の観察結果<sup>2), 16)</sup>にもとづいて、TRENDELENBURG (1938)<sup>21)</sup>は切線膜におけるフィブリル収縮の細胞長軸に直角方向の分力が、半径膜におけるそれよりも大きいとし、これが木材の横断面における異方的収縮の主原因であるとした。このフィブリル傾斜角説は、VINTILA<sup>22)</sup>、TIEMANN<sup>20)</sup>、DESCH<sup>6)</sup>等によつて定性的に妥当であると支持され、セルロース結晶体の排列が射出線その他とともに横断面における異方的収縮の主要な要因であるとされた。また、この説に関連して STAMM は次のことを指摘している<sup>18)</sup>。すなわち、彼は次の二つの事実、

(1) 春材仮導管 1 細胞あたりの紋孔数が Larch, Pine, Spruce で 90~220 であり<sup>17)</sup>、これらの大

部分が半径膜にあること

(2) BAILEY 等<sup>2)</sup>によると、仮導管第二次膜外層のフィブリルが紋孔の輪帯部で同心状に排列し、輪帯周縁部でいろいろに乱れており、中層のそれが輪帯周縁部で紡錘状に迂回排列していること

によつて、半径膜のフィブリルが多く、紋孔を囲む結果、切線膜のフィブリルよりもその細胞長軸に対する平均傾斜角が大きくなって、細胞長軸の直角方向におけるフィブリルの収縮分力が小となり、これが木材の横断面における異方的収縮の原因であるとしている<sup>18)</sup>。ERICKSON (1955) はこの説を支持し、半径膜における紋孔の存在が半径膜と切線膜とのフィブリル傾斜角における本来の差以上の差をもたらすと述べている<sup>7)</sup>。

本研究の第9報<sup>12)</sup>で既述のように、1個の仮導管細胞膜の膜幅方向における収縮率は、半径膜と切線膜とで異なり、スギ、モミ、カラマツの春材および秋材仮導管について、

秋材半径膜(11~17%) > 秋材切線膜(7.5~12.5%)  
> 春材切線膜(6~8%) > 春材半径膜(3~5%)

この大きさの順位(大→小)と針葉樹6樹種の春材、秋材仮導管についての第二次膜中層のフィブリル平均傾斜角<sup>9), 15)</sup>の順位(小→大)、

秋材半径膜(4~15°) < 秋材切線膜(6~20°) <  
春材切線膜(10~31°) < 春材半径膜(14~33°)

とは一致する。また第14<sup>13)</sup>、15<sup>14)</sup>報で既述のように、春材、秋材夫々の横断面における収縮積分値\*と絶乾状態の誘電性に関する値との間に正比例関係が認められた。これらの結果から、仮導管の切線膜と半径膜とが水分吸着点の分布について異なる構造をもち、また細胞膜の膜幅収縮についてもフィブリル傾斜角説が定性的に妥当であると思われた。しかも、第9報<sup>12)</sup>で既述のように単一な仮導管の細胞膜について、膜幅収縮 $\beta''$ は、

$$\beta'' = \beta_f \cdot \cos^2 \theta$$

ここに、 $\beta_f$ ：フィブリル自体の横軸方向における収縮、

$\theta$ ：細胞長軸に対するフィブリル傾斜角し

たがって、半径膜の膜幅収縮 $\beta_r''$ に対する切線膜のそれ $\beta_t''$ の比は、

$$\frac{\beta_t''}{\beta_r''} = \frac{\beta_{ft}}{\beta_{fr}} \cdot \frac{\cos^2 \theta_t}{\cos^2 \theta_r} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $\beta_{ft}$ ,  $\beta_{fr}$ ：切線膜および半径膜のフィブリルの収縮

$\theta_t$ ,  $\theta_r$ ：切線膜および半径膜のフィブリル傾斜角

\* 収縮積分値とは、木材の収縮が細胞膜量以外の顕微鏡的および肉眼的構造に無関係で、木材実質の収縮がそのまま外部にあらわれると仮定したときの収縮値であり、細胞膜自体の収縮をその方向の細胞膜量について積算した値である<sup>12), 14)</sup>。

いま、単一細胞膜についてフィブリル傾斜角説が定量的にも妥当な場合、(1)式は、

$$\beta_t''/\beta_r'' = \cos^2 \theta_t / \cos^2 \theta_r \dots\dots\dots (2)$$

既述のように仮導管の膜幅収縮について、フィブリル傾斜角説は定性的な妥当性を示し、したがってこの場合(1)式が適合する。すなわち、仮導管の切線膜と半径膜との膜幅収縮の相違が、セルロース結晶体の定位性によるほか、フィブリル自体の収縮、いいかえると、切線膜と半径膜の組織化学的相違にもよることを示すものであろう。すでに、1948年に DESCH<sup>6)</sup> はセルロース結晶領域量およびリグニンの分布等の細胞膜の組織化学的性質が、木材の異方的収縮に関連することを指摘し、また BOSSHARD (1956)<sup>4)</sup> は切線膜と半径膜の木化の程度の相違が、異方的収縮の一因であるとしている。すなわち、彼によると一般に半径膜は切線膜よりも木化の程度がたかく、その結果吸湿変形が小さく、しかもこのことは脱リグニン処理によつて木材の半径収縮が大となり、横断面における収縮異方度が小となる事実によつて証明される。

しかし、ここに次のことを注意しなければならない。すなわち、本研究の第9報<sup>12)</sup>で記述した仮導管細胞膜の収縮は、単一な細胞膜について決定したものでなく、中葉 true middle lamella を共有して隣接する二つの細胞膜、すなわち重複細胞膜について決定したものであり、前記の DESCH と BOSSHARD の記述もこれについてのものである。したがって、フィブリル傾斜角説が仮導管の膜幅収縮について定性的な妥当におわる要因としては、(1)式右辺第1項のフィブリル自体の収縮のほか、中葉、または中間層 compound middle lamella の化学的性質や細胞膜において占める割合等、これらの膜層の弾性ないし塑性に関係するものが含まれるであろう。そこで、フィブリルの収縮についての切線膜と半径膜の相違は、主として第二次膜の非晶領域の組織化学的性質における相違によるものと考えられ、隣接細胞間の変形の伝達に関係するものとして、中葉または中間層の化学的性質や細胞膜において占める割合等が考えられる。これらはいずれも夫々の膜層の組織化学的性質に関係するものであり、ここに細胞膜の組織化学的構造と異方的収縮の関連性を検討する意義がある。

## II 実験方法

### 1. 試料

脱脂および脱リグニン処理と異方的収縮の検討に供した試料は次の通りである。すなわち、成長良好なス

ギ\* *Cryptomeria japonica* D. Don 春材部から、大きさ 10×10×1(長軸方向)mm の二方柱木取りの連続木口切片80個をとり、これを収縮率決定用のブロック試料とした。また、大きさ 2.5×2.5×30(長軸方向)mm のマッチ軸木状の春材試験体を約200個とり、これらを絶乾誘電率決定用の試料とした。さらにこの試料から各抽出処理段階毎に無作為抽出した数個宛のマッチ軸木状試験体から、微小木口切片を作製し、これらを春材仮導管の膜幅収縮の決定に供した。なお、絶乾誘電率決定用の試料、微小木口切片作製法については既公表のもの<sup>12),14)</sup>に詳述している。

ホルムアルデヒド処理と異方的収縮の検討に供した試料は、京大木材研究所後藤、荒木両氏から提供されたもので、次の通りである。すなわち、正常なヒノキ *Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc. およびマカンバ *Betula nikoensis* Koiz. 材から、大きさ 20×20×30(長軸方向)mm のほぼ二方柱木取りの試験体を各10個あてとり、うち5個をホルムアルデヒド処理し、他を無処理のまま収縮率決定用のブロック試料とした。また、比重、平均年輪幅、収縮およびその異方度等について試料の平均値に近い試験体を、ヒノキの処理および無処理ブロック試料から夫々1個あてをとりだし、これらから大きさ 10×10×15(長軸方向)mm の正二方柱木取り試験体を2個あてとり、微小木口切片の作製に供した。

### 2. 脱脂および脱リグニン処理

樹脂様物質の抽出はソックスレー抽出器を用い、アルコール・ベンゾールの等量混合液で可溶物がなくなるまで(20~25時間)抽出処理することによつた。また、リグニンの抽出は亜塩素酸ソーダで酸化分解する方法によつた。すなわち、脱脂試料 2.5g に蒸溜水 150cc、亜塩素酸ソーダ 1.0g および氷醋酸 2cc の割合で加え、70~80°C の湯浴上でときどきかるく振り動かしながら加熱し、1時間毎に亜塩素酸ソーダ 1.0g、氷醋酸 2cc を追加して反復加熱処理した。なお処理時間は、収縮率測定用のブロック試料で脱脂 0, 1, 5, 25時間、脱リグニン 0.5, 1, 3, 8時間の8段階、絶乾誘電率および膜幅収縮率決定用のマッチ軸木状試料で脱脂 0, 25時間、脱リグニン 1, 3, 8時間の5段階とした。

### 3. ホルムアルデヒド処理

京大木材研究所で行われたホルムアルデヒド処理法は、塩化水素を触媒としたもので、あらかじめ試料を濃度 0.15 g/l の塩化水素中に 20°C で3時間放置して、触媒を材中に浸透させたのち、乾燥パラホルムフ

\* 供試材は本研究の既公表のものにおけるスギAである。

ルデヒドから発生させたホルムアルデヒド蒸気中に、 $95 \pm 1^\circ\text{C}$  で15時間曝露して反応処理したものである。(文献<sup>11)</sup>を参照)。

#### 4. 収縮率の決定

ブロック試料の収縮率の決定は次の方法によつた。すなわち、あらかじめ夫々の試験体に切線、半径および長軸方向(長軸方向はホルムアルデヒド処理に関係するものだけ)に測定標線をいれ、これらの長さを飽水および絶乾状態において comparator で測定し、収縮率を飽水状態における長さに対する百分率で示した。また、微小木口切片についての春材仮導管の膜幅収縮の決定は次の方法によつた。まづ、切片作製用試料を水とグリセリンの混合(3:1)液で煮沸軟化したのち、鋭利なカミソリ刃で木口切片を出来るだけ正しく切りとり、これから春材仮導管5~7細胞を含む微小切片をとり、これの湿潤および乾燥状態における顕微鏡写真(総合倍率 900)について、重複細胞膜の膜幅収縮を切線および半径膜について決定し、これを湿潤長さに対する百分率で示した(文献<sup>12)</sup>参照)。

なお、収縮率決定のさいの試料の乾燥は緩徐に行ない、とくに脱リグニン処理試料については飽水試料をアセトンで置換脱水したのち、実験室内に放置して気乾状態にし、緩徐な加熱によつて乾燥した。

#### 5. 絶乾誘電率の決定

マッチ軸木状試験体について、本研究の第15報<sup>14)</sup>に示した方法によつて絶乾状態における誘電率を決定した。

なお、ブロック試料の容積密度、平均年輪幅等は個々の試験体について一般的な方法で決定し、抽出処理した試料の残留樹脂様物質およびリグニン等の含量は、細砕した試料について木材分析法によつて決定した。

### III 実験結果および考察

#### 1. 脱脂および脱リグニン処理と春材の異方的収縮

スギ春材部からとつた大きさ  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  の木口連続切片について、切線および半径収縮ならびに横断面における収縮異方度を、大きさ  $2.5 \times 2.5 \times 30 \text{ mm}$  のマッチ軸木状の多数試験体について、電場が材の半径および切線方向にある場合の絶乾誘電率を、脱脂処理および脱脂処理した後の脱リグニン処理をそれぞれ異なつた時間行つたのち、ならびに無処理の状態において決定した。その結果、Fig. 1 および 2 に示すように、

(1) アルコール・ベンゾールでの抽出処理によつて、スギ春材ブロックの切線および半径収縮ならびに

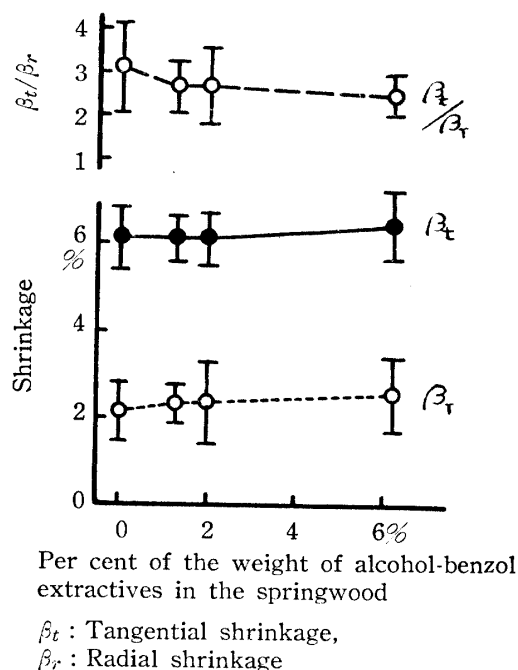
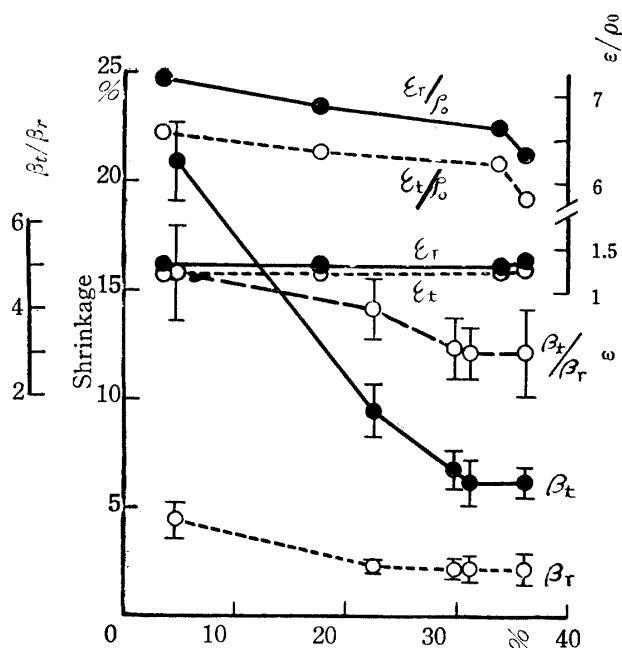


Fig. 1 Relations between the extraction with alcohol-benzol and the anisotropic shrinkage in transverse section—Springwood of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don)



Lignin contents of the springwood extracted with alcohol-benzol

$\beta_t, \beta_r$ : Tangential and radial shrinkage  
 $\epsilon_r, \epsilon_t$ : Dielectric constant across the grain in tangential and radial direction (electric current: radial and tangential direction)  
 $\rho_0$ : Specific gravity in oven dry

Fig. 2 Relations between the delignification and the anisotropic shrinkage in transverse section or the dielectric constant—Springwood of Sugi

横断面における収縮異方度は有意な変化を示さない (Fig. 1 参照). これと同様のことを Kiefer の容積膨潤, 収縮について J. BOUTELJE (1958)<sup>22)</sup> が指摘している. すなわち, Kiefer の樹脂様物質を多く含む心材と少ない辺材について, 塩化メチレンで抽出処理し, 処理後の湿潤および絶乾容積の処理前に比較してのそれぞれの減少量について, 樹脂の抽出が材の容積変化に明らかな影響を示さないとしている. これらに反して, L. VORREITER は嫌水性の樹脂様物質を鹼化する場合木材の膨潤性が増大するとし<sup>23)</sup>, また, 彼は多くの樹種の容積膨潤と化学組成の検討によつて, 最大容積膨潤と樹脂様物質の含有量とが負の関係にあるとしている<sup>24)</sup>. しかし, 木材中における樹脂様物質の存在状態からして, 脱脂による膨潤収縮の増大, すくなくとも明瞭な増大は認められないものと考ええる.

(2) 脱リグニン処理によつて切線および半径収縮はいずれも増大する傾向が認められる (Fig. 2 参照). このことは既に1956年, H. H. BOSSHARD<sup>4)</sup> が *Pinus*, *Tsuga* および *Tilia* 属の供試材について認め, これはリグニンがとり出されることによつて, 細胞膜の垂頭微鏡的空隙が自由になる結果, 水の吸着量が大きくなること, 中葉のペクチン質が露出してその収縮が完全に現れることによるとしている. また, W. KLAUDITZ (1957)<sup>10)</sup> は脱リグニン処理によつて中間層が第二次膜と同程度に膨潤することを認めている. しかし, 本実験結果における処理時間1~3時間以上 (残留リグニン量約22~30%以下) の脱リグニン処理による収縮, とくに切線収縮の増大は, 収縮にさいして異常変形を含む結果と理解される. すなわち, 処理によつて細胞膜中間層に主として存在するところのリグニンを失う結果, 収縮にさいして細胞膜が容易に皺曲することとなり, これが正常収縮に付加されるものと思われる. しかもこのことは Fig. 2 におけるリグニン含有量に対する収縮率 (図における  $\beta_t$  と  $\beta_r$ ) および単位実質量あたりの絶乾誘電率 ( $\epsilon_r/\rho_0$  と  $\epsilon_t/\rho_0$ ) の二つの関係の比較によつても是認される. すなわち, 図に示されるように電流が材の径切両方向にある場合の絶乾誘電率 ( $\epsilon_r$  と  $\epsilon_t$ ) は, リグニン含有量にかかわらずほぼ一定であるが, 脱リグニンによつて材の比重をかなり低下する (リグニン含有量約32%のもの 0.215 g/cm<sup>3</sup>, 約3.6%のもの 0.180 g/cm<sup>3</sup>). そこで単位実質量あたりの絶乾誘電率とリグニン含有量との関係を検討すると, Fig. 2 に示すように  $\epsilon_r/\rho_0$  と  $\epsilon_t/\rho_0$  は脱リグニンによつてほぼ同程度増大する. これにくらべて切線収縮の処理による増大は, 半径収縮のそれと相違していちじるしく大きい. これらのことは脱リグニンによる径切両収縮の増大が, 処理によつて不活性なOH基

その他を活性化して吸着点とすることによる正常収縮の増大のほか, 乾燥のさいの細胞膜の皺曲等の異常収縮を含むことを意味するものと思われる.

## 2. 脱脂および脱リグニン処理と春材仮導管の膜幅の収縮

スギ春材のマッチ軸木状試験体を異なる程度に脱脂および脱リグニン処理し, これからきりとった厚さ約10  $\mu$  の正木口切片から, 数細胞を含む仮導管木口微小切片をきとり, 顕微鏡写真的に切線および半径膜 (いずれも重複細胞膜) の膜幅方向における収縮率を求めた結果は, Fig. 3 の通りである. 図に示すように

(1) 脱脂および脱リグニン処理によつて, スギ春材仮導管の膜幅の収縮は, 切線膜, 半径膜ともに増大する. しかも, 脱脂処理による増大よりも脱リグニン処理によるそれが, また, 脱リグニン処理による切線膜における増大よりも半径膜におけるそれが大きい.

(2) 膜幅収縮についての半径膜に対する切線膜の比 ( $\beta_t''/\beta_r''$ ) は脱脂処理によつて変らないに反して, 脱リグニン処理によつて著しく低下する.

(3) リグニンを含まない切線および半径膜の膜幅収縮は, フィブリル傾斜角説に定量的に適合するものと思われる. その根拠は次の通りである. すなわち, 原田等(1951)<sup>9)</sup> のスギ春材仮導管第二次膜中層のフィブリル平均傾斜角は, 切線膜において ( $\theta_t$ )  $9.8 \pm 0.3^\circ$ , 半径膜において ( $\theta_r$ )  $19.4 \pm 0.3^\circ$  である. これらの値を(1)式右辺第2項に代入すると,  $\cos^2 \theta_t / \cos^2 \theta_r = 1.09$  となり, これは Fig. 3 における  $\beta_t''/\beta_r''$  のリグニン含有量0の外挿値 (1.08) にほぼ一致する. このことはリグニンを含まない切線および半径膜の膜幅

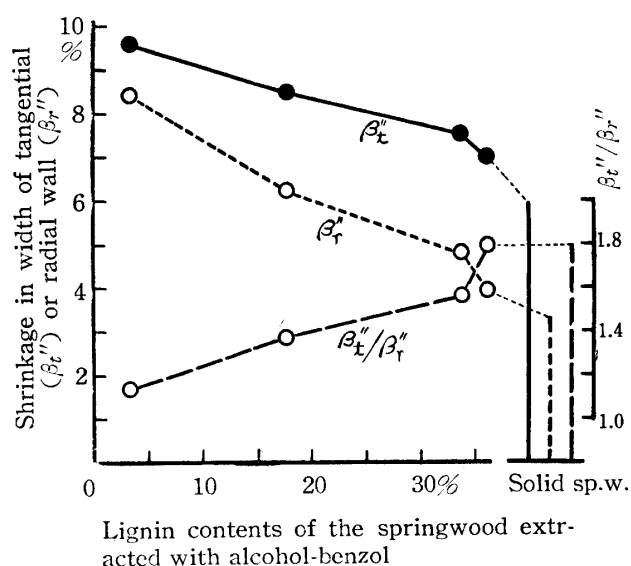


Fig. 3 Relations between the delignification and the shrinkage in width of tracheid cell wall—Springwood of Sugi

収縮が、重複細胞膜においても既述の(2)式に、したがってフィブリル傾斜角説に定量的に適合することを示すものとする。

以上のことから次のように考察される。

(1) 春材仮導管の膜幅収縮における切線膜と半径膜の相違は、径切膜のフィブリル傾斜角によるよりも、他の原因によつてよりいぢむるしく影響される：本実験結果における無処理試料について既述の(1)式が適用されるとき、(1)式から

$$\beta_{rt}/\beta_{rr} = \beta_{rt}''/\beta_{rr}'' \cdot \cos^2 \theta_r / \cos^2 \theta_t \\ = 1.79/1.09 = 1.64$$

すなわち、単一細胞膜についての(1)式の  $\beta_{rt}/\beta_{rr}$  は  $\cos^2 \theta_t / \cos^2 \theta_r$  よりも大きい。

(2) 重複細胞膜について異方的収縮の細胞膜構造におけるフィブリル傾斜角以外の原因としては、中間層および第二次膜に含まれるリグニンが考えられる：細胞膜中におけるリグニンはその約70%が中間層に集中している。したがって、この層は第二次膜にくらべて親水膨潤性が低く、収縮にさいして他の膜層を制約するものと思われる。そこで中間層の細胞膜において占める割合や化学的性質等における切線膜と半径膜との相違が異方的収縮の他の一因として考えられる。また、少量のリグニンを含む第二次膜について、切線膜と半径膜とでリグニン含有量に差がある場合、切線膜と半径膜とが非晶領域の組織化学的構造を異にして、水分吸着点の分布密度を異にするものと思われ、これも異方的収縮の細胞膜構造における一因と考えられる。

### 3. ホルムアルデヒド処理と異方的収縮

後藤等<sup>9)</sup>にしたがうと、木材のホルムアルデヒド処理は細胞膜構造単位間の架橋結合の形成によつて、木材に dimensional stability を付与するものであり、塩化水素を触媒とした本報の処理法の場合、木材の吸湿膨潤性をいぢるしく減少し、その異方性を改善し、しかも重量および比重の増加が少く、他の材質にも悪影響を及ぼさない。そこで、脱脂および脱リグニン処理とは逆に、少量のホルムアルデヒドの添加によつて、木材中の吸着点のある程度不活性化した場合の異方的収縮の変化を検討した結果は、次の通りである。

(1) 木材ブロックの異方的収縮 (Table 1)：表に示すように、ホルムアルデヒド処理による比重の増加は僅少であり、長軸収縮および横断面における収縮異方度には処理による有意の変化が認められない。これらに反して、切線および半径収縮は処理によつて著しく減少し、これらの A. S. E. (antishrink efficiency) は 37~46%である。以上の結果、塩化水素を触媒としたホルムアルデヒド処理は木材の dimensional stability を向上する有効な方法であるが、横断面における収縮異方性を改善しないものと思われる。

(2) 春材仮導管の膜幅の収縮 (Table 2)：ヒノキの春材仮導管の微小木口切片について細胞膜の膜幅収縮を決定した結果、切線および半径膜の膜幅収縮はホルムアルデヒド処理によつて有意な減少を示し、これらの A. S. E. は約 50%に及ぶ。このように細胞膜の膜幅収縮についても、ホルムアルデヒド処理による di-

**Table 1 Anisotropic shrinkage<sup>\*3</sup> of woods treated with formaldehyde under hydrogen chloride**  
—Specimens with 2×2 cm cross section and 3 cm in longitudinal direction—

	Hinoki ( <i>Chamaecyparis obtusa</i> Sieb. et Zucc.)		Makanba ( <i>Betula nikoensis</i> Koidz.)	
	Untreated wood	Formaldehydetreated wood	Untreated wood	Formaldehydetreated wood
Specific gravity <sup>*1</sup>	0.382~ 0.397 <sub>2</sub> ~0.424	0.382~ 0.402 <sub>2</sub> ~0.424	0.601~ 0.608 <sub>2</sub> ~0.618	0.603~ 0.614 <sub>0</sub> ~0.624
Annual ring breadth (mm)	2.2 ~2.9 ~3.7	2.0 ~2.5 ~2.8	0.9 ~1.2 ~1.6	0.9 ~1.1 ~1.1
Tangential shrinkage $\beta_t$ (%)	6.4 ~6.6 <sub>8</sub> ~6.9	3.4 ~4.0 <sub>5</sub> ~4.8	9.5 ~9.8 <sub>8</sub> ~10.7	5.2 ~6.2 <sub>3</sub> ~7.3
Radial shrinkage $\beta_r$ (%)	3.2 ~3.6 <sub>4</sub> ~4.2	1.4 ~2.2 <sub>7</sub> ~3.0	8.1 ~8.2 <sub>4</sub> ~8.4	3.8 ~4.4 <sub>8</sub> ~5.0
$\beta_t/\beta_r$	1.53~1.86~2.04	1.58~1.86~2.48	1.12~1.20~1.32	1.18~1.40~1.67
Longitudinal shrinkage $\beta_l$ (%)	0.3 ~0.5 <sub>8</sub> ~0.8	0.4 ~0.6 <sub>2</sub> ~0.8	0.3 ~0.5 <sub>7</sub> ~0.9	0.3 ~0.4 <sub>1</sub> ~0.6
A. S. E. <sup>*2</sup> %	{ $\beta_t$ 39.3 $\beta_r$ 37.7		{ $\beta_t$ 36.9 $\beta_r$ 45.6	

<sup>\*1</sup>: Specific gravity based on oven-dry weight and green volume, <sup>\*2</sup>: Antishrink efficiency,

<sup>\*3</sup>: Shrinkage of specimens from fully swelled condition to oven-dry condition.

Specimens number of a sample is 5.

**Table 2 Shrinkage in width of tracheid cell walls treated with formaldehyde under hydrogen chloride — Fine cross section of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et Zucc.) wood which included only a few springwood tracheids —**

Sample	Number of specimens (cells)	Shrinkage in width of tracheid cell walls		
		Tangetial wall $\beta_t''$ %	Radial wall $\beta_r''$ %	$\beta_t''/\beta_r''$
Untreated	13 (about 170)	5~6.4~8	3~3.8~5	1.3~1.7 <sub>0</sub> ~2.7
Treated	8 (about 80)	3~3.5~5	1.5~1.9~2	1.4~1.8 <sub>5</sub> ~2.4
(A. S. E. : Antishrink efficiency) %		47	50	

mensional stability の向上が認められることは、ホルムアルデヒド処理が構造単位間の架橋結合のように細胞膜自体に影響をおよぼして、木材の dimensional stability を向上させることを裏書きするものと考えられる。また同表に示されるように、半径膜の膜幅収縮に対する切線膜のその比はホルムアルデヒド処理によつて有意な変化を示さない。

以上のように、木材および細胞膜の dimensional stability をいちぢるしく向上させるホルムアルデヒド処理が、木材の横断面における収縮異方度および半径膜の膜幅収縮に対する切線膜のその比を変化させないことは、異方的収縮の機構に関して重要な意義をもっているものと考えられる。すなわち、ホルムアルデヒド処理が細胞膜における相隣る構造単位体の、活性水酸基等の水分子に対する吸着点間を架橋結合することによつて、細胞膜および木材の dimensional stability を向上させるものであり、しかも木材実質とホルムアルデヒドとが反応する確率が半径膜と切線膜とで差がないとすると、記述した本報の結果は、活性水酸基等の吸着点の分布密度において切線膜が半径膜よりも大きいことを意味するものである。このことは本研究の誘電体的検討結果<sup>13),14)</sup> に一致し、この要因には前項で指摘した第二次膜の (1) 非晶領域におけるリグニン、(2) フィブリル傾斜角 が考えられる。

#### 引用文献

- 1) BAILEY, I. W. and T. KERR (1935) : Jour. Arno. Arbo. **16**, 273.
- 2) BAILEY, I. W. and M. R. VESTAL (1937) : Jour. Arno. Arbo. **18**, 185.
- 3) BAILEY, I. W. and M. R. VESTAL (1937) : Jour. Arno. Arbo. **18**, 196.
- 4) BOSSHARD, H. H. (1956) : Holz R. W. **14**, 285.
- 5) BOUTELJE, J. (1958) : Holz R. W. **16**, 413.
- 6) DESCH, H. E. (1948) : Timber, its structure

and properties, Appendix I, London, p. p. 273/278.

- 7) ERICKSON, H. D. (1955) : Fore. Prod. Jour. **5**, 241.
- 8) 後藤輝男・梶田 茂・荒木幹夫・後藤良造(1958) : 木材研究, No. 20, 1.
- 9) 原田 浩・貴島恒夫・梶田 茂 (1951) : 木材研究, No. 6, 34.
- 10) KLAUDITZ, W. (1957) : Holzforshung **11**, 110.
- 11) 松本 勲 (1954) : 岩手大・盛岡農林専学報, No. 26, 39.
- 12) 中戸莞二 (1958) : 木材学会誌, **4**, 134.
- 13) ——— (1958) : 西京大・農・学・報, No. 10, 37.
- 14) ——— (1958) : 西京大・農・学・報, No. 10, 45.
- 15) 尾中文彦・原田 浩 (1951) : 日林誌, **33**, 60.
- 16) PRESTON, R. D. (1934) : Phil. Trans. Roy. Soc. **224**, 131.
- 17) STAMM, A. J. (1946) : U. S. A. Washington D.C. Tech. Bull., No. 929, 1.
- 18) STAMM, A. J. : Surface properties of cellulosic material, WISE, L. H. and E. C. JARN (1952) : Wood chemistry, 2 Ed., New York, p. p. 691/814.
- 19) STAUDINGER, H. (1938) : Holz R. W. **1**, 259.
- 20) TIEMANN, H. D. (1946) : Wood technology, New York, p. p. 136/168.
- 21) TRENDLENBURG, R. (1939) : Holz R. W. **2**, 12.
- 22) VINTILA, E. (1939) : Holz R. W. **2**, 345.
- 23) VORREITER, L. (1954) : Holz R. W. **12**, 223.
- 24) VORREITER, L. (1955) : Holz R. W. **13**, 301.
- 25) 横田徳郎 (1957) : 木材工業, **12**, 377・436・483.

## Summary

On the relations between the structure of cell-wall and the anisotropic shrinkage in transverse section of wood, the followings are concluded from the experimental results in this report.

1) The principal cause of anisotropic shrinkage in transverse section are based upon the cell-wall structure. And the following factors in cell-wall structure for the anisotropic shrinkage are indicated :

- a. the microchemical structure and the proportion in cell-wall of compound middle lamella
- b. the microchemical structure of amorphous gion in secondary wall
- c. the fibril angle in central layer of secondary wall

2) The factors a. and b. in 1) are closely connected with the contained lignin in wood. And the effect of factors a. and b. upon the anisotropic shrinkage of wood is larger than the one of factor c..

3) The relations between factor a. and anisotropic shrinkage in transverse section seems to be due to the restraint action of compound middle lamella on the shrinkage of other layers in cell-wall. And the relations between factors b. or c. and anisotropic shrinkage seem to be due to the connections of these factors with the distribution of active hydroxyl groups.

On the relations between the treatments used in this study and the shrinkage of wood, the

results of experiments obtained are summarized as follows :

1) The extrction-treatment with alcohol-benzol has not the plain influece upon the tangential ( $\beta_t$ ) and radial shrinkage ( $\beta_r$ ) and the coefficient of anisotropic shrinkage ( $\beta_t/\beta_r$ ) as shown in Fig. 1.

2) The tangential and radial shrinkage of springwooden blocks extracted with alcohol-benzol increase with the progress of delignification, on the other hand the coefficient of anisotropic shrinkage decrease with that, as shown in Fig. 2. However, the difference of trend between the relationships of shrinkage vs. lignin contents of delignifide springwood and the relationships of dielectric constant ( $\epsilon$  or  $\epsilon/\rho_0$  in Fig. 2) vs. lignin contents of delignifide springwood as shown in Fig. 2 seems to indicate that the shrinkage of delignifide springwood includes the abnormal shrinkage.

3) The treatment with formaldehyde under hydrogen chloride catalyst is effective for the dimensional stability of wood as shown in Table 1. This effect seems to be due to the cross-linking reaction in cell walls, for the reason the effect on dimensional stability is recognized on the shrinkage in width of tracheid cell-walls as shown in Table 2. However this treatment has no effect on the improvement of anisotropy on shrinkage in transverse section as shown in Table 1 and 2.